

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-127286

(43)Date of publication of application : 08.05.2002

(51)Int.Cl.

B32B 7/02

B32B 9/00

B32B 27/18

B32B 27/30

B32B 27/36

(21)Application number : 2000-328485

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 27.10.2000

(72)Inventor : KIN TATSUICHIRO

YAGI MINORU

IWAI MICHINAO

OMORI SATOSHI

MINEMATSU HIROMASA

(54) POLYMERIC RESIN LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a polymeric resin/hard coat laminate excellent in all of abrasion resistance, surface hardness, light fastness and water resistance.

SOLUTION: An active ray curable layer, of which the thickness is 2-50 μm and pencil hardness is F or more as an independent layer, and a hard coat layer, of which the thickness formed by a vapor deposition process is 1.5-10 μm , maximum displacement obtained when the surface of the layer is subjected to nano indentation measurement under a maximum load condition of 100 μN is 120 nm or less, Young's modulus is 15 GPa or more and plastic deformation hardness is 3 GPa or more, are laminated on at least one surface of a polymeric resin substrate to produce the polymeric resin laminate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-127286
(P2002-127286A)

(43)公開日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 1	B 3 2 B 7/02	1 0 1 4 F 1 0 0
9/00		9/00	A
27/18		27/18	A
27/30		27/30	A
27/36	1 0 2	27/36	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 15 頁)			

(21)出願番号 特願2000-328485(P2000-328485)

(22)出願日 平成12年10月27日(2000.10.27)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 金 辰一郎

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 八木 穰

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子樹脂積層体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 積層体の耐磨耗性、表面硬度、耐光性、耐水性のすべてに優れる高分子樹脂／ハードコート積層体を実現することを目的とする。

【解決手段】 高分子樹脂基板の少なくとも一方の面に、厚みが2～50 μ mで、層単独での鉛筆硬度がF以上である活性光線硬化層と、真空蒸着プロセスを用いて形成された厚みが1.5～10 μ mで、層の表面を最大荷重100 μ Nの条件でナノインデンテーション測定を行った場合の、最大変位が120nm以下、ヤング率が15GPa以上、かつ塑性変形硬さが3GPa以上のハードコート層とが、この順に積層されてなる高分子樹脂積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子樹脂基板の少なくとも一方の面に、厚みが2～50 μ mで、層単独での鉛筆硬度がF以上である活性光線硬化層と、真空成膜プロセスを用いて形成された厚みが1.5～10 μ mで、層の表面を最大荷重100 μ Nの条件でナノインデンテーション測定を行った場合の、最大変位が120nm以下、ヤング率が15GPa以上、かつ塑性変形硬さが3GPa以上のハードコート層とが、この順に積層されてなる高分子樹脂積層体。

【請求項2】 真空成膜プロセスは真空蒸着法である事を特徴とする請求項1に記載の高分子樹脂積層体。

【請求項3】 ハードコート層は、基板側から、真空蒸着法により形成された層と、スパッタリング法により形成された厚みが0.02～0.5 μ mの層とを、この順に積層した二層からなる層であることを特徴とする請求項1に記載の高分子樹脂積層体。

【請求項4】 ハードコート層は、酸化珪素を少なくとも全体の50重量%以上含む層、もしくは各々が酸化珪素を少なくとも全体の50重量%以上含む層を積層した二層からなる層であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項5】 活性光線硬化層は、分子内もしくは単位繰返し構造内に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する1種もしくは2種以上の(メタ)アクリレート成分を、不揮発成分中の50重量%以上含んでなる前駆材料に、活性光線を照射して硬化してなる層であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項6】 活性光線硬化層は、吸水率が2%以下の層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項7】 活性光線硬化層は、厚み7 μ mの活性光線硬化層に波長295～450nm、照度100mW/cm²の光を100時間照射した前後における層の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティックネス指数b*値の増加、すなわち色差 Δb^* の値が少なくとも2以下である活性光線硬化層であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項8】 活性光線硬化層として、ジシクロペンタニルジアクリレートおよび/またはジシクロペンタニルジメタクリレートを、不揮発成分中の50重量%以上含んでなる前駆材料を硬化してなる層を用いたことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項9】 活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分に対する紫外線吸収剤の添加量(重量%)と活性光線硬化層の膜厚(μ m)との積が、30～300重量%・ μ mの範囲にあることを特徴とする請求項1～8のいずれ

かに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項10】 活性光線硬化層の300～350nmの波長領域における光吸収率が99%以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項11】 活性光線硬化層に混合する紫外線吸収剤として、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノールを、紫外線吸収剤の主成分として用いることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項12】 高分子樹脂基板の厚みが0.2mm以上であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項13】 高分子樹脂基板がポリカーボネートの成形基板であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項14】 高分子樹脂積層体のヘイズが5%以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の高分子樹脂積層体。

【請求項15】 活性光線硬化層の前駆材料を塗布した高分子樹脂基板を、50～130℃の温度に昇温した後に、活性光線を照射して高分子基板上に活性光線硬化層を形成することを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の高分子樹脂積層体の製造方法。

【請求項16】 活性光線硬化層を形成した高分子樹脂基板を、該高分子基板のガラス転移温度付近の温度で熱処理を施した後に、活性光線硬化層上にハードコート層を積層する事を特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の高分子樹脂積層体の製造方法。

【請求項17】 請求項1～14のいずれかに記載の高分子樹脂積層体から成る自動車用窓材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、表面の硬度に優れた高分子樹脂積層体、その中でも特に表面の硬度に優れたポリカーボネート成形物の積層体に関し、更にはこの積層体を用いた各種自動車の窓材(風防も含む)に関するものである。

【0002】尚、本願発明の高分子樹脂積層体は、前記の用途以外、例えば、各種の建築物における窓材(ここで窓材とは少なくとも透視が可能であるものを示す)や、高速道路等の透明遮音板、太陽電池パネルの表面保護板、液晶表示装置(LCD)やプラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネセンスディスプレイ(EL)、CRT等の各種の画像/情報表示装置の表面保護板、もしくは各種の携帯情報端末、タッチパネル入力装置等で用いられる透明タブレットの透明電極基板等の用途にも好適に用いる事が可能である。

【0003】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は透明性に優れ、軽量で耐衝撃性が高いことから、各種の建築物、自動車等の窓材や構造材等として、広く応用展開されてきた。

【0004】しかしながら、硬度・耐擦傷性・耐侯性・耐薬品性の観点でガラスに大幅に劣るという欠点がある。そのため、これらの性能をカバーする機能を有するハードコート層をポリカーボネート上にコーティングする方法（例えば特開昭48-81928号、特開昭52-138565号、特開昭53-138476号）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらのハードコート層としては、珪素アルコキシドの加水分解縮合物もしくは、それに加えて他種のアルコキシドや各種の超微粒子等を適当な割合で混合した組成物を熱的に硬化してなる層や、多官能アクリレートに紫外線や電子線等の活性光線の照射等によって重合してなる層が多く用いられている。

【0006】しかしながら前記の自動車や建築物の窓材等の屋外で主に用いられる用途に高分子樹脂／ハードコート積層体を用いようとする場合には、耐磨耗性、表面硬度等の性能に非常に高度な特性が要求されると同時に、耐光性（耐紫外線劣化性）や耐水性にも優れた性能を示すことが必要になる。

【0007】本発明は、こうした事情に鑑み、積層体の耐磨耗性、表面硬度、耐光性、耐水性のすべてに優れた高分子樹脂／ハードコート積層体を実現することを目的として為されたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本願発明は次の通りである。

【0009】1. 高分子樹脂基板の少なくとも一方の面に、厚みが2～50 μ mで、層単独での鉛筆硬度がF以上である活性光線硬化層と、真空成膜プロセスを用いて形成された厚みが1.5～10 μ mで、層の表面を最大荷重100 μ Nの条件でナノインデンテーション測定を行った場合の、最大変位が120nm以下、ヤング率が15GPa以上、かつ塑性変形硬さが3GPa以上のハードコート層とが、この順に積層されてなる高分子樹脂積層体。

【0010】2. 真空成膜プロセスは真空蒸着法である事を特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0011】3. ハードコート層は、基板側から、真空蒸着法により形成された層と、スパッタリング法により形成された厚みが0.02～0.5 μ mの層とを、この順に積層した二層からなる層であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0012】4. ハードコート層は、酸化珪素を少なくとも全体の50重量%以上含む層、もしくは各々が酸化珪素を少なくとも全体の50重量%以上含む層を積層し

た二層からなる層であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0013】5. 活性光線硬化層は、分子内もしくは単位繰返し構造内に2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する1種もしくは2種以上の（メタ）アクリレート成分を、不揮発成分中の50重量%以上含んでなる前駆材料に、活性光線を照射して硬化してなる層であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0014】6. 活性光線硬化層は、吸水率が2%以下の層であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0015】7. 活性光線硬化層は、厚み7 μ mの活性光線硬化層に波長295～450nm、照度100mW/cm²の光を100時間照射した前後における層の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティックネス指数b*値の増加、すなわち色差 Δ b*の値が少なくとも2以下である活性光線硬化層であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0016】8. 活性光線硬化層として、ジシクロペンタニルジアクリレートおよび／またはジシクロペンタニルジメタクリレートを、不揮発成分中の50重量%以上含んでなる前駆材料を硬化してなる層を用いたことを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0017】9. 活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分に対する紫外線吸収剤の添加量（重量%）と活性光線硬化層の膜厚（ μ m）との積が、30～300重量%・ μ mの範囲にあることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0018】10. 活性光線硬化層の300～350nmの波長領域における光吸収率が99%以上であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0019】11. 活性光線硬化層に混合する紫外線吸収剤として、2-（4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル）-5-〔（ヘキシル）オキシ〕-フェノールを、紫外線吸収剤の主成分として用いることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0020】12. 高分子樹脂基板の厚みが0.2mm以上であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0021】13. 高分子樹脂基板がポリカーボネートの成形基板であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0022】14. 高分子樹脂積層体のヘイズが5%以下であることを特徴とする上記の高分子樹脂積層体。

【0023】15. 活性光線硬化層の前駆材料を塗布した高分子樹脂基板を、50～130℃の温度に昇温した後に、活性光線を照射して高分子基板上に活性光線硬化層を形成することを特徴とする上記の高分子樹脂積層体の製造方法。

【0024】16. 活性光線硬化層を形成した高分子樹脂基板を、該高分子基板のガラス転移温度付近の温度で熱処理を施した後に、活性光線硬化層上にハードコート

層を積層する事を特徴とする上記の高分子樹脂積層体の製造方法。

【0025】17. 上記の高分子樹脂積層体からなる自動車用窓材。

【0026】尚、ここで、真空成膜プロセスを用いて形成したハードコート層のナノインデンテーション測定は以下のようにして行った。

【0027】すなわち(株)エリオニクス製のナノ・インデンテーション・テスター ENT-1100を用い、使用圧子として稜間隔115度の三角錐圧子を用い、1 μ N/秒毎のステップ状に押し込み荷重を加え、最大荷重到達後、同様にステップ状に押し込み荷重を徐荷していく。測定は25℃の恒温条件下で行い、測定装置とサンプルの温度を十分に安定させた後に、最大荷重100 μ N、最大荷重保持時間30秒の条件で荷重/変位曲線の測定を行い、10回の連続測定の平均値をもって測定値とした。

【0028】尚、本方法によれば一般に、数 μ m以上の膜厚を有する層に関して、その下地の機械特性の影響を殆ど受けることなく機械物性の測定が可能であり、ハードコート層の一定荷重に対する変位量、層のヤング率や塑性変形性、および硬度等の評価が可能である。

【0029】また活性光線硬化層の鉛筆硬度は、活性光線硬化層を2mm厚みのガラス板上に7 μ m前後の膜厚で積層硬化した後、層の表面について測定したものである。

【0030】尚、これらの測定を行う際、活性光線硬化層と石英板の密着性を向上する目的で、プライマー層を活性光線硬化層と石英板との間に挟持して設けることが好ましく行われる。これらのプライマー層としては、例えばポリメチルメタクリレートや、メチルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合物、メチルメタクリレートと α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとの共重合物による層等が好ましく例示される。このプライマー層の厚みは鉛筆硬度の測定結果への影響を防ぐ観点から1~2 μ mの範囲とすることが好ましい。

【0031】また活性光線硬化層の吸水率の測定は以下のようにして行った。すなわちガラス板上に直接活性光線硬化層を約20 μ mの厚みで形成した後に、硬化層を刃物等でガラス板上から膜片状に約1gの量をかきとる。次にこの膜片を真空乾燥機内で100℃で2時間の熱乾燥(膜中の揮発性物質を揮発除去する)を行った後に、膜片を正確に秤量する(ア)。次に膜片を30℃、95%RHの恒温恒湿槽内に48時間保持した後に、膜片を恒温恒湿槽から取り出してすぐにその重量を正確に秤量し(イ)、 $\{(イ)/(ア)\}-1$ の値をもって、活性光線硬化層の吸水率の値とした。尚、ここでは繰返し測定を5回行い、これらの測定値の平均値を採用した。

【0032】すなわち本発明者らは、以下の三点を同時に満たす高分子樹脂積層体を作成することによって、自動車用窓材として特に好適な高度な耐磨耗性が発現される事を見出し、本願発明に至った。

【0033】その一点は、積層体の最表面層として、真空成膜プロセスにより形成され、ナノインデンテーション測定により層の表面を最大荷重100 μ Nの条件で測定した場合の、最大変位が120nm以下、かつヤング率が15GPa以上、かつ塑性変形硬さが3GPa以上であるようなハードコート層を積層すること。

【0034】また二点目は、ハードコート層の膜厚は少なくとも1.5 μ mであることと。

【0035】三点目は、ハードコート層と高分子樹脂基板との間に挟持して、層自身の鉛筆硬度がF以上の膜厚が2~50 μ mの活性光線硬化層を積層すること、である。

【0036】

【発明の実施の形態】以下において本発明を更に詳細に説明する。

【0037】前述のように、高分子樹脂積層体の最表面層として、真空成膜プロセスにより形成され、ナノインデンテーション法により層の表面を最大荷重100 μ Nの条件で測定した場合の、最大変位が120nm以下、かつヤング率が15GPa以上、かつ塑性変形硬さが3GPa以上であるようなハードコート層が積層される事が好ましい。

【0038】尚、ここで前記のナノインデンテーションによる最大変位はより好ましくは100nm以下、ヤング率はより好ましくは25GPa以上、塑性変形硬さはより好ましくは5GPa以上である。

【0039】真空成膜プロセスとしては、真空蒸着法、スパッタリング法、化学的気相成長(堆積)法(CVD)法等が挙げられるが、この中でも、一般に成膜速度が早く経済性に優れる特長を有する真空蒸着法を主に用いることが好ましい。

【0040】真空蒸着法とは、通常は装置内の圧力が少なくとも 10^{-1} Pa以下となるように真空排気した後、装置内において、加熱気化させた材料物質を基板上に堆積させて層を得る方法である。尚、一般に材料の加熱気化の方法としては、るつぼ等に充填した材料物質に電子ビームもしくはイオンビーム等を当てて加熱する方法、もしくは、タングステンボート等の抵抗線に充填した材料物質を抵抗線に電流を流して加熱する方式等が用いられる。

【0041】特に、前者の電子ビームもしくはイオンビームによる加熱方式を用いた場合には、ビームのエミッシン量をコントロールすることによって、堆積速度が早く、かつ長時間安定した真空蒸着が可能であり、数 μ mを越える膜厚の層を比較的簡単に経済的に得ることができるので好ましい。

【0042】尚、ここでは、真空槽内で蒸着粒子を適当な方法でイオン化させた後、電界加速して基板上に堆積させる方法（イオン化蒸着法、電界アシスト蒸着等の名称で呼ばれることが多い）等の、蒸着粒子に対してその運動エネルギーを高める工程を付与した各種の真空蒸着法も、必要に応じて用いることができる。

【0043】さてハードコート層としては、前記の真空蒸着法により形成された層（以下蒸着層と記す）と、スパッタリング法により形成された層（以下スパッタ層と記す）とを、基板側からこの順に積層した二層から成る層を用いても良い。

【0044】スパッタリング法（一般にマグネトロンスパッタリング法と呼ばれる）は、真空蒸着法同様に、装置内の圧力が少なくとも 10^{-1} Pa以下になるように真空排気した後に、装置中に不活性ガス、もしくは若干の反応性ガスを混合した不活性ガスを導入し、材料ターゲットと基板間に高い電場（交流および／または直流）と磁場をかけてプラズマ状態を誘起させ、プラズマ内で加速したガスが材料ターゲットに衝突した衝撃でターゲットの表面にある材料物質を原子／分子状の形態で発散させて基板上に付着させて層を得る方法である。

【0045】一般的にスパッタリング法はより緻密で硬度が高い層が得られやすいといった特長を有するが、先の真空蒸着法よりもかなり堆積速度が遅く、 $0.5\mu\text{m}$ を越える膜厚に層を形成するには非常に時間がかかる。すなわち主に経済的な観点から、スパッタ層の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。

【0046】尚、スパッタ層の膜厚は、その積層による特性向上効果を得るためには少なくとも $0.02\mu\text{m}$ 以上必要であり、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上である。

【0047】このように蒸着層とスパッタ層の積層を行う場合、真空蒸着の工程とスパッタリングの工程は、同一の真空槽内、もしくは可動式の敷居板を隔てて連続する2つ以上の真空槽（真空チャンバー）中を、基板を移動させながら連続的に行う事も可能であり、表面汚染の防止効果、真空排気時間の短縮等の利点から好ましく行われる。

【0048】このようなハードコート層の材料としては、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等の無機酸化物、窒化物、炭化物等を挙げる事ができるが、この中でもハードコート層が高い透明性と優れた機械物性を有するようにするためには、主成分として酸化珪素を用いる事が好ましく、酸化珪素が層全体の少なくとも50重量%以上、より好ましくは75重量%を占めていることが好ましい。

【0049】尚、より高い透明性を得る目的においては、酸化珪素の酸化数を示す SiO_n の n の値はほぼ

2.0である事が好ましい。

【0050】また、ハードコート層は、前記のように酸化珪素を主成分として用いる事が好ましいが、必要に応じて適当な割合で他種の無機酸化物を副成分として混合した材料を用いる事も可能である。

【0051】このような副成分としては、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等が好ましく例示され、ハードコート層の硬度上昇や脆性の改善、ならびにハードコート層と活性光線硬化層との屈折率差に由来する光干渉縞の低減を目的とした屈折率の調整等の目的において混合される。

【0052】さて、高分子樹脂積層体が優れた耐磨耗性を得るためには、図1に例示したように、ハードコート層の膜厚は $1.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $3.5\mu\text{m}$ 以上である。ただし膜厚が $10\mu\text{m}$ を越えると、層にクラックを生じたり、密着性が低下するケースが多くなるので好ましくない。

【0053】尚、必要に応じて、ハードコート層の積層の際中に、真空槽内で基板を適度に加熱する事が好ましい場合がある。基板の加熱方法としては、ハロゲンランプ等を用いることができる。加熱温度としては、およそ $50\sim 120^\circ\text{C}$ 程度の範囲が好ましく、蒸着膜の残留応力の緩和や、蒸着膜の密着性向上、特に積層体の周囲温度変化に対する蒸着膜の密着性の悪化を防ぐ目的において好ましい場合がある。

【0054】前述したハードコート層の光干渉縞の低減に関しては、活性光線硬化層とハードコート層との間に挟持して、屈折率がハードコート層の屈折率と活性光線硬化層の屈折率との幾何平均値の付近にある層を、層の厚みと屈折率を乗じた値（光学膜厚）が $100\sim 160\text{nm}$ 程度になるように積層する事によっても、効果が得られる場合があり、必要に応じて行われる。

【0055】本発明における活性光線硬化層としては、前述のように高分子樹脂積層体の耐磨耗性の向上効果を得る上で、層単独での鉛筆硬度がF以上である層が好ましく用いられる。尚、活性光線硬化層の鉛筆硬度はより好ましくは2H以上である。

【0056】尚、ここで鉛筆硬度がF以上の活性光線硬化層を、高分子樹脂基板とハードコート層の間に挟持して積層する事によって、耐磨耗性が向上する理由については明らかではないが、本発明者らが実施した有限要素法シミュレーションの結果を参考にして考えると、ハードコート層表面の摩擦（ずり変形）に伴って発生する、ハードコート層と活性光線硬化層の界面応力（層間剥離力やせん断力）が減少するのではないかと考えられる。

【0057】活性光線硬化層の膜厚は、 $2\sim 50\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。ここで膜厚が $2\mu\text{m}$ 未満であると、前述した耐磨耗性の向上効果が小さくなる傾向が観られ、また活性光線硬化時に雰囲気酸素による硬化

障害の影響を受けやすくなるので好ましくない。また活性光線硬化層の膜厚が $50\mu\text{m}$ を越えると、硬化収縮による内部応力が増大し、高分子樹脂基板と活性光線硬化層間の密着性が低下したり、硬化層にクラックを生じやすくなるので好ましくない。ただし活性光線硬化層の材料組成によっては、 $50\mu\text{m}$ を越える膜厚に形成しても、密着性の低下やクラックの発生が起こらない場合がある。このような場合には、必要に応じて $50\mu\text{m}$ を越える膜厚に層を形成しても構わない。

【0058】活性光線硬化層は、層のガラス転移温度もしくは軟化温度がおよそ 120°C 以上である事が好ましい。これらの値は、例えば示差熱分析(DSC)における吸熱ピークや、熱走査による動的粘弾性の分析、その他の方法(本願実施例においては簡易的な評価方法を採用した)によって評価することができる。

【0059】活性光線硬化層のガラス転移温度もしくは軟化温度が高いことにより、ハードコート層の真空成膜時にエネルギーを持った蒸着粒子の堆積やターゲットからの放熱によって、層の温度が上昇した場合でもハードコート層を機械的にしっかりと支える事が可能になる。

【0060】これに対し、活性光線硬化層のガラス転移温度もしくは軟化温度が低い場合には、活性光線硬化層とハードコート層との密着性不良やハードコート層のクラック発生等の問題を引き起こす場合が多い。

【0061】このような活性光線硬化層としては、例えば、分子内もしくは単位繰り返し構造内に2個以上の官能基を有する(メタ)アクリレート的一种もしくは二種以上を混合して用い、これらの成分を不揮発成分の50重量%以上含む前駆材料を、紫外線、電子線等の活性光線の照射によって硬化してなる層が好ましく用いられる。

【0062】このような(メタ)アクリレートとしては、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、イソシアヌール環を含む多官能(メタ)アクリレート(官能基数3~15程度)、イソシアネート結合を有する多官能(メタ)アクリレート(官能基数2~6程度。これらは一般にウレタンアクリレートと呼ばれる事が多い)、いわゆるポリエステルアクリレート(例えば東亜合成化学製「アロニックスM8030、M8060、M8100、M8530、M8560、M9050」等)等が好ましく例示される。

【0063】尚、活性光線硬化層には必要に応じて、副成分として不揮発成分中の50重量%未満の割合で、分子内もしくは単位繰り返し構造内に含まれる官能基数が

1である(メタ)アクリレートや、ビニル基やアリル基を有する化合物、珪素アルコキシドを始めとする各種のアルコキシド成分、平均粒径(直径)が $3\sim 30\text{nm}$ の超微粒子、光重合開始剤等の硬化剤もしくは硬化触媒、光重合開始助剤(増感剤)、レベリング剤、光吸収剤(紫外線吸収剤)、光安定剤(酸化防止剤)、消泡剤、増粘剤等が必要に応じて混合される。

【0064】尚、副成分の添加量は、より好ましくは30%未満、更に好ましくは20%未満である。

【0065】ここで分子内もしくは単位繰り返し構造内に含まれる官能基数が1である(メタ)アクリレートとしては、例えばアクリロイルモルフォリン、イソボルニル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0066】また平均粒径が $3\sim 30\text{nm}$ の超微粒子としては例えば酸化珪素、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化錫等の無機酸化物による超微粒子や、メチルメタクリレートやジビニルベンゼンを酸やイミドにより架橋した有機架橋微粒子による超微粒子等が好適である。これらの超微粒子は、その表面をあらかじめ各種の有機基を含有する成分によって表面処理しておく事が更に好ましい。特に有機基として(メタ)アクリロイル基を含有していることが好ましいので、表面処理に用いる成分としては特に γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が好ましく例示される。

【0067】これらの副成分は活性光線硬化層の硬化収縮率の低減や、基材もしくは真空蒸着法による酸化珪素層との密着性の向上、耐候性の向上、耐水性の向上、表面性の改善、および活性光線硬化層の硬度の向上や真空蒸着法による酸化珪素層との屈折率のマッチング化等の各種の機能を付与する目的で混合される。

【0068】さて、活性光線硬化層は層の吸水率が2%以下であることが好ましく、より好ましくは1%以下である。すなわち層の吸水率が2%を越える場合には、高分子樹脂積層体の耐水性が不十分になる場合が多く観られる。この理由は、おそらく水分吸着による層の体積膨張による活性光線硬化層と蒸着層との界面応力の増加により両者の密着性が不良となる為ではないかと推定されるが、本発明の高分子樹脂積層体を優れた耐水性を必要とする用途(屋外使用用途等)に用いる場合には特に大きな問題になる。

【0069】また、これと同時に、活性光線硬化層の吸水率が高い場合には、真空蒸着時の真空槽内への水分放出が増加して、真空度の悪化および蒸着層の膜質の低下を起こす場合が多く、好ましくない。

【0070】また本発明の高分子樹脂積層体を優れた耐光性(耐紫外線劣化性)を必要とする用途(屋外使用用途等)に用いる場合には特に、活性光線硬化層は、厚み

7 μm の活性光線硬化層に波長295~450 nm、照度100 mW/cm²の光を100時間照射した前後の層の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティックネス指数b*値の増加、すなわち色差 Δb^* の値が2以下である活性光線硬化層である事(エ)がより好ましい。尚、 Δb^* 値はより好ましくは1以下である。これは本発明の高分子樹脂積層体を特に屋外環境で用いる場合に、長期の紫外線暴露により活性光線硬化層の変色(着色)が起こると、積層体の外観が著しく悪化することを考慮したものである。

【0071】活性光線硬化層は、用途によってはかならずしも、これら多種の特性のすべてを満たす必要がない場合もあるが、少なくとも層単独での鉛筆硬度がF以上である必要はある。更に、本発明の高分子樹脂積層体を幅広い用途に用いる上においては、より好ましくは、これらの多種の特性を同時に満たす層である事が好ましい。

【0072】このような観点から、前記の各種(メタ)アクリレートの中でも、より好適に用いられるものとして、例えば、ジシクロペンタニルジアクリレートおよび/またはジシクロペンタニルジメタクリレートは、これらを主成分として硬化させてなる活性光線硬化層の吸水性が低く、耐水性に優れ、また層の透明性や硬度、耐光性等の諸特性においても優れており、特に好ましく用いられる。

【0073】また前記のポリエステルアクリレートも密着性や耐水性の向上をもたらす場合が多く、またイソボルニル(メタ)アクリレートは吸水率が低い特徴を有しており、好ましく用いられる。

【0074】前述のように活性光線硬化層は、前記の材料を必要に応じて各種の溶剤で希釈した後に基板上にコーティングし、電子線、紫外線(可視光を含んでいても良い)等の活性光線を照射することによって材料の硬化を進行させ、形成することができる。

【0075】電子線硬化法は一般に電子の加速電圧と硬化層の密度とによって浸入深さが決まり、硬化層自身の光吸収(主に紫外域)の影響を受けない特徴を有している。また紫外線の吸収波長領域を利用しないため、高分子樹脂積層体の耐候性(例えば紫外線老化性)を向上させる目的で硬化層内に紫外線吸収剤を混合する場合等に特に有効な硬化方法となる。

【0076】紫外線硬化を行う場合には、光重合開始剤を副成分として適量添加することが好ましく、また硬化反応の効率を向上する目的で各種の増感剤も必要に応じて適量添加される。

【0077】また電子線硬化、紫外線硬化のいずれの方法においても、酸素による硬化障害を抑制する目的で、周囲雰囲気中の酸素を窒素等の不活性気体で置換することも必要に応じて行われる。

【0078】光重合開始剤としては、例えばジエトキシ

アセトフェノン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルフォリノプロパン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェノン系化合物；チオキサゾン、2,4-ジクロロチオキサゾン等のチオキサゾン系化合物等が挙げられる。またこれらの骨格にアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基を付与した共重合性の光重合開始剤も好ましく用いられ、例えば α -アリルベンゾイン、 α -アリルベンゾインアリールエーテル、アクリル化ベンゾフェノン等が例示される。

【0079】光重合開始剤の添加量は、活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分全体の0.1~10重量%であることが好ましい。ここで紫外線照射時に周囲雰囲気中の酸素を置換しない場合には1~10重量%、不活性気体による置換を行う場合には0.1~3重量%の添加量が好ましい。

【0080】さて活性光線硬化層は、層自身が十分な紫外線吸収性を有することが好ましい。すなわち活性光線硬化層内に副成分として紫外線吸収剤を添加する方法を用いる事が好ましい。これは基板に用いる高分子樹脂が、屋外での長期の紫外線暴露により著しく変色(着色)する問題への対策として最適な方法である。

【0081】このように活性光線硬化層に紫外線吸収剤を副成分として添加する場合、少なくとも300~350 nmの波長範囲の波長領域に大きな吸収を有する紫外線吸収剤が好ましく用いられ、その中でも分子内にベンゾトリアゾール骨格やトリアジン骨格等を含む化合物が特に好ましい。

【0082】これらの例としては、例えば、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2-[5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシ)プロピル]オキシ]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン等が好

ましく挙げられる。

【0083】尚、これらの中でも特にトリアジン系の紫外線吸収剤である2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノールは、化学的分解を受けにくく、活性光線硬化層内で安定に存在し続けるので非常に好ましく用いられる。またこの紫外線吸収剤を用いた場合には、活性光線硬化層を紫外線の照射により硬化させる場合(光重合開始剤を共存させる場合が多い)にも、硬化阻害が少なく、層を良好に硬化させる事ができる。

【0084】更には紫外線吸収剤として、前記のベンゾトリアゾール骨格やトリアジン骨格等を含む化合物とメタクリロイル基、アクリロイル基もしくはビニル基を含む化合物を共重合してなる化合物(例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる)は活性光線硬化層を主に形成するアクリレート成分もしくはメタクリレート成分と架橋反応を起こすことが可能な反応型紫外線吸収剤と呼ばれており、活性光線硬化層内に紫外線吸収剤を安定に固定し、耐久性を高める目的のために好ましく用いられる。

【0085】高分子樹脂積層体の耐候性(紫外線老化性)を充分なものにするためには、活性光線硬化層の300~350nmの波長領域のいずれの波長においても光吸収率が少なくとも99%以上、より好ましくは99.9%以上とすることが好ましい。なお、上記4.における「活性光線硬化層(A)の300~350nmの波長領域における光吸収率が99%以上である」とは、「300~350nmの波長領域のいずれの波長においても光吸収率が少なくとも99%以上」という意味である。

【0086】この目的のためには、活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分中の紫外線吸収剤の添加量(重量%)と活性光線硬化層の膜厚(μm)との積が、30~300重量% $\cdot\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは50~150重量% $\cdot\mu\text{m}$ である。

【0087】なお、活性光線硬化層の前駆材料に紫外線吸収剤を混合し、紫外線照射により層の硬化を行う場合には、硬化(光重合)を誘起する紫外線の波長と紫外線吸収剤の吸収波長とが幾分相違していることが好ましい。すなわち前述のように紫外線吸収剤としては300~350nmの波長領域に大きな吸収を持つものを用いることが好ましいので、光重合を誘起する紫外線の波長は350nm以上もしくは300nm以下の波長とすることが好ましい。

【0088】この目的では、大きな光吸収を有する波長領域が350~400nmおよび/または220~300nmであるような光重合開始剤を用いる方法がある。これらの例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピ

ルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサゾン、2-クロルチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン、2,4ジメチルチオキサゾン、イソプロピルチオキサゾン、2,4-ジエチルチオキサゾン、2,4-ジイソプロピルチオキサゾン、ジベンゾスベロン、メチルフェニルグリオキシレート、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2(0-エトキシカルボニル)オキシム等が例示される。

【0089】また同様の目的で、220~300nmおよび/または350~400nmに大きな光吸収性を有する光重合開始剤(増感剤)を、光重合開始剤と併用して用いることも好ましく行われる。

【0090】このような光重合開始剤としては、例えば2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン等が挙げられる。

【0091】こうした光重合開始剤は、光重合開始剤の混合量に対して10~40重量%の割合で混合されることが好ましい。

【0092】これら活性光線硬化層の高分子樹脂基板上へのコーティング方法としては、例えば、(ドクター)ナイフコート法、マイクログラビヤコート法、ダイレクトグラビヤコート法、オフセットグラビヤ法、リバースグラビヤ法、リバースロールコート法、(マイヤー)バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法等の方法が好ましく適用できる。

【0093】ここで活性光線硬化層の前駆材料を塗布した高分子樹脂基板は、前駆材料液のレベリング性の向上や、活性光線硬化層と高分子樹脂基板との間の密着性の向上等の目的で活性光線の照射を行う前に一度50~130℃に昇温することが好ましい場合がある。

【0094】また活性光線硬化層を高分子樹脂基板を積層した後、ハードコート層を積層する前に、この積層体を該高分子樹脂基板のガラス転移温度付近の温度(好ましくはガラス転移温度より20℃程度低い温度)で熱処理を行う事が好ましい。こうした熱処理の実施により、活性光線硬化層を積層した高分子樹脂基板の残留応力が熱的に緩和されて、層の密着性の向上が観られると同時に、活性光線硬化層中に含まれる揮発性成分(主に光重

合開始剤の分解物)が揮発除去され、真空製膜時に揮発成分の真空槽への放出量が減少するといった効果があり、好ましく実施される。

【0095】また同様に、活性光線硬化層を高分子樹脂基板上に積層した後、ハードコート層を積層する前に、この積層体に加熱成形(熱曲げ加工など)を施したり、積層体を用いて真空成形、インサート成形等を行い、成形後の活性光線硬化層上にハードコート層を積層する事も可能である。

【0096】尚、高分子樹脂基板上に活性光線硬化層を積層するにあたって、もしくは活性光線硬化層上にハードコート層を積層するにあたっては、必要に応じて高分子樹脂基板上もしくは活性光線硬化層上に各種の表面処理を施してもよい。このような表面処理としては、例えば公知のプラズマ処理、コロナ処理、UV-オゾン処理等の方法が好ましく用いられ、表面の汚染物質の除去、表面活性化による層の密着性向上、前駆材料の塗工性の向上等の効果を得ることができる。

【0097】尚、主に高分子樹脂基板と活性光線硬化層の密着性を向上する目的で、適当なプライマー層を両者の間に挟持して積層する事も可能である。このようなプライマー層としては、例えばポリメチルメタクリレートやポリメチルメタクリレートにアクリレート成分を共重合してなる層等が好ましく用いられる。

【0098】高分子樹脂基板としては、例えばポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートや各種のポリオレフィン樹脂(例えばJSR社の商品名「アトロン」、日本ゼオン社の商品名「ゼオネックス」)等による基板が好ましく挙げられる。

【0099】高分子樹脂基板の厚みは、ハードコート層積層時の内部応力に起因する高分子樹脂積層体のカーリングを低減する観点から、少なくとも0.2mm以上である事が好ましく、より好ましくは0.4mm以上、更に好ましくは0.8mm以上である。

【0100】尚、高分子樹脂基板には必要に応じて、前述の紫外線吸収剤や光安定剤(酸化防止剤)、各種の可視光の吸収剤(顔料、染料等)、赤外光の吸収剤、帯電防止剤(導電性物質)、難燃剤等が混合されても良い。

【0101】自動車や建築物の窓材等の用途においては耐衝撃性、透明性、成形性等の観点からポリカーボネートが特に好ましい。ここでポリカーボネートとは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸結合形成性化合物との重縮合物を意味する。

【0102】かかる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘ

プタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-1,1'-m-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-9,9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]-フェノール、4,4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1,3-シクロヘキサジイル]ビスフェノール、2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビス-[1H-インデン]-6,6'-ジオールなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、などのジヒドロキシジアリールスルホン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-3,3'-イサチンなどのジヒドロキシジアリールイサチン類、3,6-ジヒドロキシ-9,9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシジアリールキサンテン類、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

【0103】中でも2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0104】炭酸結合形成性化合物としては、具体的にはホスゲンやトリクロロメチルクロロホルム、ビス(トリクロロメチル)カーボネートなどのホスゲン

類、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネートなどのアルキルアリールカーボネート類などを挙げることができる。

【0105】ホスゲン類を用いる場合はポリカーボネートは溶液法で製造され、カーボネート結合を有する炭酸エステル類を用いる場合は溶融法で製造される。

【0106】炭酸エステル類の中ではジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

【0107】これらの化合物は単独または組み合わせて用いることができる。

【0108】なお、他の成分を共重合またはブレンド成分として含むものも上記8. のポリカーボネートの範疇に含まれる。

【0109】本願発明にもっとも適するものは芳香族ジヒドロキシ化合物として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用し、炭酸結合形成性化合物として、ホスゲン類やカーボネート結合を有する炭酸エステル類を使用するポリカーボネートである。

【0110】それ以外の成分の共重合率またはブレンド率が高いとポリカーボネートの特徴が薄れるため、共重合率またはブレンド率は20重量%以下が望ましく、10重量%以下が更に望ましい。

【0111】高分子樹脂基板の形状に関しては特に限定はないが、フィルム状、シート状の形状を有する成形物は均一な層のコーティングが実現しやすいので特に好ましく用いられる。曲面や凹凸等の複雑な形状を有する成形物も用いることができるが、層のコーティング方法に制約を生じる(ディップコート法が主に用いられる)場合もある。

【0112】なお、これらの高分子樹脂基板は前記の活性光線硬化層を積層するに当たり、あらかじめ基板の表面処理を施したり、適当なプライマー層を積層することも必要に応じて行われる。このような表面処理としては、公知のプラズマ処理、コロナ処理、UV-オゾン処理等の方法が好ましく用いられ、硬化層の密着性を向上させたり、前駆材料の塗工性を向上するといった効果を得ることができる。

【0113】プライマー層は、同様に硬化層の密着性を向上させたり、積層体の耐候性(例えば耐紫外線老化性)を向上させる機能を有するものが好ましく用いられる。

【0114】このようなプライマー層としては、例えば各種のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルによる重合物、もしくはそれらと他種成分との共重合物が好ましく挙げられる。こうした共重合成分は分子内にアミノ基、エポキシ基を有する成分であることが好ましい。

【0115】また前記の耐候性向上の目的で、プライマ

ー層には必要に応じて各種の紫外線吸収剤や酸化防止剤等の成分を適量含有させることも可能である。

【0116】プライマー層の膜厚は、0.1~15 μ mの範囲で塗布されるのが好ましく、0.3~10 μ mの範囲とすることがより好ましい。

【0117】本願発明の高分子樹脂積層体は、積層体の透視性が高いことが必要である。具体的には積層体のヘーズ値が5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下である。

【0118】ただし高分子樹脂積層体の光透過率に関しては、一般的には高いことが望まれ、全光透過率は50%以上である事が好ましく、より好ましくは70%以上である。ただし用途によっては必ずしも高い光透過率が望まれない場合もあり、例えば、自動車の後部座席用の窓材においては太陽光線の直射による車内温度の上昇を抑える目的等において、高分子樹脂基板内に可視光の吸収剤(顔料、染料等)を混合する等の方法により、意図的に積層体の光透過率を低下させる場合もある。

【0119】

【実施例】以下に発明の好適な実施例について説明する。ただし、本願発明はこれに限定されるものではない。また、「部」は特に断らない限り「重量部」である。

【0120】なお、実施例における各種の特性評価は以下の要領にて行った。

【0121】(ナノインデンテーション測定)(株)エリオニクス製のナノ・インデンテーション・テスターENT-1100を用いて、ハードコート層の諸物性値の測定を行った。すなわち、使用圧子として稜間隔115度の三角錐圧子を用い、1 μ N/秒毎のステップ状に押し込み荷重を加え、最大荷重到達後、同様にステップ状に押し込み荷重を徐荷していく。測定は25℃の恒温条件下で行い、測定装置とサンプルの温度を十分に安定させた後に、最大荷重100 μ N、最大荷重保持時間30秒の条件で荷重/変位曲線の測定を行い、10回の連続測定の平均値をもって測定値とした。

【0122】尚、圧子の先端摩耗等によって測定データの誤差を生じる場合があるので、各サンプルの測定を行う前には、まず市販のシリコンウエハの測定を行い、最大荷重1mNの条件下でシリコンウエハを押し込んだ時の最大変位の値が55nm \pm 3nmの範囲内にあることを確認した後に、サンプルの測定を行う事とする。尚、最大変位の値がこの範囲を逸脱した場合には、新しい圧子に交換を行うものとする。

【0123】尚、参考までに上記方法で板ガラスとポリカーボネートの成形板(実施例1で高分子樹脂基板として用いたもの)を測定した結果を記すと、前者は、最大変位18nm、ヤング率234.2GPa、塑性変形硬さ61.1GPaであり、後者は、最大変位140nm、ヤング率5.8GPa、塑性変形硬さ0.47GPa

aであった。

【0124】(活性光線硬化層の吸水率の測定) ガラス板上に直接活性光線硬化層を約20 μ mの厚みで形成した後に、硬化層を刃物等でガラス板上から膜片状に約1gの量をかきとる。次にこの膜片を真空乾燥機内で100℃で2時間の熱乾燥(膜中の揮発性物質を揮発除去する)を行った後に、膜片を正確に秤量する(ア)。次に膜片を30℃、95%RHの恒温恒湿槽内に48時間保持した後に、膜片を恒温恒湿槽から取り出してすぐにその重量を正確に秤量し(イ)、 $\{(イ)/(ア)\}-1$ の値をもって、活性光線硬化層の吸水率の値とした。尚、ここでは繰り返し測定を5回行い、これらの測定値の平均値を採用した。

【0125】(活性光線硬化層の沸騰水浸せき試験前後の重量減少率の測定) ガラス板上に直接活性光線硬化層を20 μ m程度の厚みで形成した後に、硬化層を刃物等を用いてガラス板上からかきとった膜片を0.5g計りとり、常に水量が200cc以上になるように純水の補給を行ったビーカー内で1時間沸騰水中に浸せきした後、この膜片を含んだ液の全量を孔径5 μ mのメンブレンフィルターを通して吸引ろ過を行い、メンブレンフィルター上に残った固形物の乾燥重量を測定することにより、試験前後での重量減少分を求めた。

【0126】(鉛筆硬度の測定) 日本工業規格K5400に記載されている鉛筆硬度測定法に準拠して測定を行ったが、本実施例においては測定の再現性を高める観点から、サンプルを厚み2mmのガラス板上にエポキシ系の接着剤(ニチバン社製商品名「アラルダイトラピッド」)を用いて固定した状態において鉛筆を平面方向に走査した。

【0127】これはサンプルをしっかりと固定することにより鉛筆走査時のサンプルの歪みや曲がり等の影響を排除できるためであり、特にサンプルの厚みが1mm以下であるような場合に再現性の向上に効果がある。

【0128】なお、サンプルの傷付きの有無の判定は、前記規格に準拠して測定者の肉眼にて行うが、傷付きの判定が微妙となる場合には、傷(凹部)の深さを市販の触針式表面粗さ計により測定し、異なる5個所で測定した深さの平均値が0.2 μ m以上である場合に「傷が発生した」と判定することとした。

【0129】尚、実施例中に記載の活性光線硬化層の鉛筆硬度は、あらかじめ2mm厚のガラス板上に下記のプライマー層形成用前駆液Pを1 μ mの厚みでコーティングし、130℃で10分間熱処理してプライマー層を積層した後に、活性光線硬化層を7 μ mの厚みで積層したサンプルについて測定を行ったものである。

【0130】(プライマー層形成用前駆液Pの調製) 還流冷却器および攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中に、メチルメタクリレート95.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12.4重量

部、アゾビスイソブチロニトリル0.16重量部および1,2-ジメトキシエタン200重量部を添加し、溶解させた。

【0131】70℃で6時間攪拌して得られた反応系をn-ヘキサンに投入して析出させ、共重合ポリマー95重量部を得た。

【0132】このポリマーの重量平均分子量はGPC測定から150000であった。

【0133】このポリマー10重量部をメチルイソブチルケトン63重量部、2-ブタノール27重量部からなる混合溶媒に溶解した後に、3 μ mのフィルターでろ過しプライマー層形成用前駆液Pを得た。

【0134】(活性光線硬化層の軟化温度の評価) 前記の鉛筆硬度測定用にガラス上に活性光線硬化層を積層したものと全く同様の評価用試験片を作成し、試験片をヒーターで加熱しながら、活性光線硬化層の表面をガラス棒で軽く押して、層の柔軟性や粘着性(タック性)が著しく変化し始める温度を調べ、この温度を活性光線硬化層の軟化温度とした。

【0135】(テーパー摩耗性の測定) テーパー摩耗試験機(東洋精機(株)製)を用い、摩耗輪CS-10F、荷重4.9N、1000サイクルの条件で試験片表面(酸化珪素層の積層されている面)を摩耗し、次式から求められるヘーズ値の摩耗前後の差(ΔH)で評価した。

【0136】ヘーズ(%)=(拡散透過率/全光線透過率) $\times 100$ (ヘーズ値および全光線透過率の測定) 日本電色工業社製の測定器(商品名「COH-300A」)を用いて測定を行った。

【0137】(活性光線硬化層の紫外線吸収率の測定) 日立製分光光度計U-3500を用いて測定を行った。測定にあたっては、高分子樹脂基板等による紫外線吸収の影響を排除するために、活性光線硬化層を2mm厚みの2枚の石英板上にそれぞれ同一の膜厚(ただし実施例で高分子樹脂基板上に形成した膜厚に形成する)で別途に積層したサンプルを用い、[(活性光線硬化層を積層していない場合の石英板の紫外線透過率)-(活性光線硬化層を積層した場合の石英板の紫外線透過率)]/

(活性光線硬化層を積層していない場合の石英板の紫外線透過率)の値を持って活性光線硬化層の紫外線吸収率とした。尚、ここで石英板には活性光線硬化層を積層する前にあらかじめ前記のプライマー層形成用前駆液Pをコーティングし、130℃で10分間乾燥し、厚み2 μ mのプライマー層を積層しておくものとする。

【0138】(密着性試験) 日本工業規格K5400に記載されている基盤目テープ試験法に準拠して測定を行った。

【0139】(耐水性試験) 高分子樹脂積層体のサンプルを沸騰水中(純水)に30分浸せきした後に室内で自然乾燥させ、積層体の外観の悪化の有無について目視観

察し、更に前記方法に従って各層間の密着性の悪化の有無を調べた。

【0140】(耐光性試験)岩崎電気(株)製アイスーパーUVテスター SUV-F11にて295~450nmの紫外/可視領域の光を100mW/cm²の強度で150時間照射する。この光照射前後でサンプルの光透過スペクトルを測定し、この透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティックネス指数b*値の増加、すなわち色差Δb*の値を比較することにより、サンプルの着色の程度を評価した。

【0141】尚、透過スペクトルの測定は日立製分光光度計U3500の入射角0度の積分球測定モードで行い、またb*値の計算には日本工業規格Z8720に規定される標準の光Cを採用し、2度視野の条件を用いた。

【0142】尚、活性光線硬化層の(単独)の耐光性の評価については、2mm厚の石英板上にまず前記のプライマー層形成用前駆液Pをコーティングし、130℃で10分間乾燥し、厚み1μmのプライマー層を積層した後に、活性光線硬化層を7μmの厚みで積層してなるサンプルを用いるものとする。

【0143】[実施例1]高分子樹脂基板として、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとより合成されたポリカーボネート樹脂による厚み1mm、縦横350mm×250mmの成形板(帝人化成製「パンライトPC-1151」)を用いた。

【0144】この基板上に下記の活性光線硬化層形成用前駆材料をバーコーターを用いてコーティングし、70℃で1分間乾燥した後に160W/cmの高圧水銀ランプにより積算光量1.2J/cm²の紫外線を照射して、厚み40μmの活性光線硬化層を積層した。

【0145】なお、活性光線硬化層形成用前駆材料としては、ジシクロペンタニルジアクリレート(共栄社化学製商品名「ライトアクリレートDCP-A」)90重量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社化学製商品名「ライトアクリレートDPE-6E」)10重量部、光重合開始剤(チバスペシャリティケミカルズ製「イルガキュア184」)7重量部と、紫外線吸収剤として2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール(チバスペシャリティケミカルズ製商品名「チヌビン1577FF」)を1.7重量部、更にレベリング剤(東レ・ダウシリコン製「SH28PA」)0.05重量部とノルマルプロピルアルコール80重量部とを混合して用いた。尚、この活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分中の紫外線吸収剤の添加量は約1.5重量%であり、活性光線硬化層の膜厚(μm)との積は約60重量%・μmであった。また300~350nmの波長領域の吸収率は99%以上であった。

【0146】尚、この活性光線硬化層の鉛筆硬度は3H

であり、軟化温度は200℃以上、吸水率は0.7%であった。また耐光性はΔb*値が約0.3で、殆ど変色はなかった。

【0147】次にこの活性光線硬化層を積層したポリカーボネートの成形板を10cm角の大きさに切り取り、140℃で1時間の熱処理を施した後に、真空蒸着装置の真空槽内にセットして3時間の真空排気を行い、圧力2×10⁻³Paの真空度まで到達した後、電子線加熱蒸着法(EB蒸着法)によって、るつぼ中に充填した酸化珪素の溶融塊を昇華させ、前記のジシクロペンタニルジアクリレートによる硬化層上に膜厚3.2μmの酸化珪素層を積層した。

【0148】この時、るつぼとサンプルの距離は約60cmとし、るつぼとサンプルとの間には可動のシャッターを配置して、サンプルへの蒸着時のみシャッターを開くようにして成膜を行った。

【0149】この真空蒸着による酸化珪素層の、ナノインデンテーションによる測定結果は、最大変位が42nm、ヤング率が42GPa、塑性変形硬さが8.2GPaであった。

【0150】この高分子樹脂積層体の外観は非常に良好であり、全光線透過率91.1%、ヘーズは0.9%、鉛筆硬度はH、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は1.4%、密着性は100/100であった。また耐水性試験による外観の変化や密着性の悪化も観られなかった。更に耐光性もΔb*値が0.8と変色の程度は少なく、非常に良好であった。

【0151】[実施例2]実施例1の高分子樹脂積層体の真空蒸着法により形成した酸化珪素層の上に、更にスパッタリング法により酸化珪素層を積層して、二層から成るハードコート層を活性光線硬化層上に積層した。

【0152】すなわち実施例1で作成したのと全く同様の積層体を真空槽内にセットして3時間の真空排気を行い、圧力2×10⁻³Paの真空度まで到達した後、Ar/O₂=95:5の混合ガスを導入し、雰囲気圧力を0.27Paにした。

【0153】スパッタリングのターゲットとしては、酸化珪素(100%)のターゲットを用い、RFマグネトロンスパッタリング法により投入電力密度1W/cm²の条件で膜厚0.18μmの酸化珪素層を形成した。

【0154】この二層から成るハードコート層の、ナノインデンテーションによる測定結果は、最大変位が24nm、ヤング率が134GPa、塑性変形硬さが44GPaであった。

【0155】このハードコート積層体の外観は非常に良好であり、全光線透過率90.8%、ヘーズは0.9%、鉛筆硬度はH、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は0.8%、密着性は100/100であった。また耐水性試験による外観の変化や密着性の悪化も観られなかった。更に耐光性もΔb*値が0.8と変色の程度は少な

く、非常に良好であった。

【0156】[実施例3] 実施例1で用いた高分子樹脂基板に、下記の前駆材料をバーコーターによりコーティングした後に、70℃で1分間乾燥した後にESI社製の電子線照射装置TYPE: CB250/15/180Lにより加速電圧150KV、照射線量300KGY・m/分の条件で電子線を照射して、厚み30 μ mの活性光線硬化層を積層し、続いて140℃で1時間の熱処理を行った後、活性光線硬化層の表面に0.2J/cm²の積算放電量でコロナ処理を施し、その後に実施例1と全く同様に真空蒸着を行った以外は、実施例1と全く同様にして高分子樹脂積層体を形成した。

【0157】活性光線硬化層を形成するための前駆材料として、ジシクロペンタニルジメタクリレート(新中村化学製商品名「DCP」)100重量部と、紫外線吸収剤として2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール(チバスペシャリティケミカルズ製商品名「チヌビン1577FF」)を2.3重量部、レベリング剤(東レ・ダウシリコン製「SH28PA」)0.05重量部とノルマルプロピルアルコール80重量部を混合した。

【0158】この活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分中の紫外線吸収剤の添加量は約2.2重量%であり、活性光線硬化層の膜厚(μ m)との積は約66重量%・ μ mであった。また300~350nmの波長領域の吸収率は99%以上であった。

【0159】尚、この活性光線硬化層の鉛筆硬度は5Hであり、軟化温度は200℃以上、吸水率は0.5%であった。また耐光性は Δb^* 値が約0.2で、殆ど変色はなかった。

【0160】こうして得られた高分子樹脂積層体の外観は非常に良好であり、全光線透過率は90.8%、ヘーズは1.0%、鉛筆硬度は2H、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は1.9%、密着性は100/100であった。また耐水性試験による外観の変化や密着性の悪化も観られなかった。更に耐光性も Δb^* 値が0.9と変色の程度は少なく、非常に良好であった。

【0161】[実施例4] 活性光線硬化層として下記の材料を用いて厚み5 μ mの層を積層し、更に蒸着層の膜厚を2 μ mとした以外は、実施例1と全く同様にして高分子樹脂積層体を作成した。

【0162】活性光線硬化層形成用前駆材料としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(共栄社化学製商品名「DPE-6A」)100重量部と、光重合開始剤(チバスペシャリティケミカルズ製「イルガキュア184」)3重量部、レベリング剤(東レ・ダウシリコン製「SH28PA」)0.05重量部とノルマルプロピルアルコール80重量部を混合し、紫外線吸収剤は添加しなかった。

【0163】尚、この活性光線硬化層の鉛筆硬度は9Hであり、軟化温度は200℃以上、吸水率は1.3%、耐光性は Δb^* 値が約0.6であった。

【0164】こうして得られた高分子樹脂積層体の外観は非常に良好であり、密着性は100/100、全光線透過率は91.1%、ヘーズは0.7%、鉛筆硬度はF、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は4.9%であった。

【0165】[比較例1] 実施例1においてポリカーボネート板上に活性光線硬化層を積層せずに直接蒸着層を積層した以外は全く実施例1と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0166】尚、この真空蒸着による酸化珪素層の、ナノインデンテーションによる測定結果は、最大変位が46nm、ヤング率が39GPa、塑性変形硬さが7.6GPaで、実施例1の蒸着膜との相違は殆どなかった。

【0167】この高分子樹脂積層体の外観、光透過率は良好で密着性も100/100であったが、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は20.8%、耐光性は Δb^* 値で32.9、耐水性試験では蒸着層が完全に剥離する等、実施例1より性能が著しく劣っていた。

【0168】[比較例2] 実施例2において、ポリカーボネート板上に活性光線硬化層を積層せずに直接蒸着層とスパッタ層をこの順に積層した以外は全く実施例2と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0169】この高分子樹脂積層体の外観は良好で密着性も100/100であったが、鉛筆硬度はHB、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は15.8%、耐光性は Δb^* 値で33.2と実施例2より性能が著しく劣っていた。

【0170】[比較例3] 実施例2において、活性光線硬化層と蒸着層とを積層せずに直接スパッタ層のみを積層した以外は全く実施例2と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0171】この高分子樹脂積層体の外観は良好であったが、密着性は0/100、鉛筆硬度は2B、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は35.7%、耐光性は Δb^* 値で34.4と実施例2より著しく劣っていた。

【0172】[比較例4] 実施例2において、蒸着層を積層せずに基板上に活性光線硬化層とスパッタ層をこの順に積層した以外は全く実施例2と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0173】この高分子樹脂積層体の外観は良好で、密着性は100/100、鉛筆硬度はH、耐光性は Δb^* 値で1.0であったが、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は25.6%と実施例2より著しく劣っていた。

【0174】[比較例5] 実施例1において、活性光線硬化層の前駆材料として下記の材料を用い、膜厚30 μ mの層を積層した以外は全く実施例1と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0175】すなわち前駆材料として、トリエチレングリコールジアクリレート（共栄社化学製商品名「ライトアクリレート3EG-A」）100重量部と、光重合開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製「イルガキュア184」）7重量部と、紫外線吸収剤として2-（4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル）-5-〔（ヘキシル）オキシ〕-フェノール（チバスペシャリティケミカルズ製商品名「チヌビン1577F」）を2.5重量部、更にレベリング剤（東レ・ダウシリコン製「SH28PA」）0.05重量部とノルマルプロピルアルコール80重量部とを混合して用いた。

【0176】尚、この活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分中の紫外線吸収剤の添加量は約2.3重量％であり、活性光線硬化層の膜厚（ μm ）との積は約69重量％・ μm であった。また300～350nmの波長領域の吸収率は99％以上であった。尚、この活性光線硬化層の鉛筆硬度は2B、軟化温度は90℃前後であり、吸水率は2.8％、耐光性は Δb^* 値が約0.8であった。

【0177】尚、この真空蒸着による酸化珪素層の、ナノインデンテーションによる測定結果は、最大変位が48nm、ヤング率が37GPa、塑性変形硬さが7.3GPaで、実施例1の蒸着層との相違は殆どなかった。

【0178】このようにして作成した高分子樹脂積層体の外観は良好で、密着性は100/100、耐光性は Δb^* 値が約1.5であったが、鉛筆硬度はBで、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は22.3％であり、更に耐水性試験においては活性光線硬化層と蒸着層間の密着性の悪化や、蒸着膜の自然剥離等の不良が観察される等、実施例1より性能が著しく劣っていた。

【0179】〔比較例6〕実施例1において、活性光線硬化層の前駆材料として下記の材料を用い、膜厚30 μm の層を積層した以外は全く実施例1と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0180】すなわち前駆材料として、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート（共栄社化学製商品名「ライトアクリレートBP-4EA」）80重量部と、N-ビニル-2-ピロリドン（東亜合成化学製「アロニックスM150」）20重量部と、光重合開始剤（チバスペシャリティケミカルズ製「イルガキュア184」）7重量部と、紫外線吸収剤として2-（4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル）-

5-〔（ヘキシル）オキシ〕-フェノール（チバスペシャリティケミカルズ製商品名「チヌビン1577F」）を2.5重量部、更にレベリング剤（東レ・ダウシリコン製「SH28PA」）0.05重量部とノルマルプロピルアルコール80重量部とを混合して用いた。

【0181】尚、この活性光線硬化層の前駆材料の不揮発成分中の紫外線吸収剤の添加量は約2.3重量％であり、活性光線硬化層の膜厚（ μm ）との積は約69重量％・ μm であった。また300～350nmの波長領域の吸収率は99％以上であった。

【0182】また、この活性光線硬化層の鉛筆硬度は2B、軟化温度は80℃前後、吸水率は1.7％、耐光性は Δb^* 値が約2.3であった。

【0183】尚、この真空蒸着による酸化珪素層の、ナノインデンテーションによる測定結果は、最大変位が45nm、ヤング率が40GPa、塑性変形硬さが7.8GPaで、実施例1の蒸着層との相違は殆どなかった。

【0184】このようにして作成した高分子樹脂積層体の外観は良好で、密着性は100/100であったが、鉛筆硬度はBで、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は21.4％であり、更に耐光性は Δb^* 値が約5.3で肉眼で積層体の変色が明確に確認され、実施例1より性能が著しく劣っていた。

【0185】〔比較例7〕実施例4において、蒸着層の膜厚を1 μm とした以外は全く実施例4と同様にして、高分子樹脂積層体を作成した。

【0186】この高分子樹脂積層体の外観は良好で密着性も100/100、鉛筆硬度はFであったが、テーパー磨耗によるヘーズ上昇は13.5％で実施例4より性能が劣っていた。

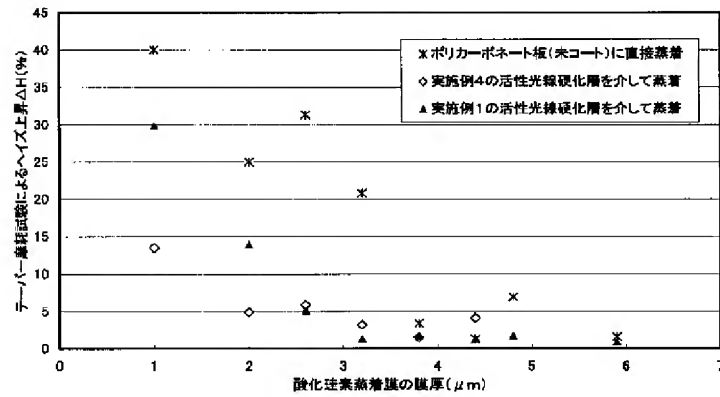
【0187】

【発明の効果】ポリカーボネート等の硬度や耐磨耗性の低い樹脂成形物に対して、本願発明を適用することにより、優れた耐磨耗性、表面硬度、耐光性、耐水性を有する高分子樹脂積層体を得ることができ、自動車や建材等の窓材や透視性を必要とする構造材、その他の幅広い用途に利用することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子樹脂積層体の耐磨耗性能と、ハードコート層（真空蒸着法により形成した酸化珪素層）の膜厚との関係を示す実測データの一例である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 岩井 理直
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内
 (72)発明者 大森 智
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内
 (72)発明者 峯松 宏昌
 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
 会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4F100 AA20C AA20D AA20E AH07B
 AH07H AK01A AK25B AK25E
 AK45A AR00B AT00A BA03
 BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A
 BA10C BA13 CA07B CC00C
 CC00E EH462 EH66C EH66D
 EH66E EH662 EJ52B EJ52E
 EJ522 EJ542 GB07 GB32
 JA20A JA20B JA20C JA20D
 JA20E JB07 JB14B JB14E
 JD14B JD15B JD15E JK01C
 JK07C JK07E JK09 JK12
 JK12B JK12C JK12E JK14
 JN01 JN30 YY00 YY00A
 YY00B YY00C YY00D YY00E